

PAT-NO: JP411277210A  
DOCUMENT- JP 11277210 A  
IDENTIFIER:  
TITLE: POWDER PRODUCT FOR PROTECTION OF CASTING MOLD FOR CENTRIFUGAL  
CASTING OF CAST IRON PIPE AND PRODUCTION OF THIS POWDER PRODUCT

PUBN-DATE: October 12, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MARGARIA, THOMAS	N/A
SICLARI, ROLNAD	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PECHINEY ELECTROMETALL	N/A

APPL-NO: JP11009129

APPL-DATE: January 18, 1999

INT-CL (IPC): B22 D 013/10 , B22 C 003/00 , B22 D 013/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a product for mold protection for casting by consisting of at least part of silicon of a mixture composed of the inorg. powder derived from the used lump of the silicon generated by synthesis of alkyl- or allyl- halogen silane and a silicon based cast iron inoculant.

SOLUTION: Preferably the inoculant is ferro-silicon; the inoculant is a silicon alloy contg. max. 5% at least one among aluminum, calcium, barium, strontium, manganese and zirconium elements; the inorg. powder is the silica. Also preferably, the process for producing the powder product consists of a step of treating the used lump generated from the synthesis of the tin or by case alkyl- or allyl- halogen silane, a step for adding the powder of the silicon or silicon alloy for regulating the silicon content to a desired value to the treated lump and a step of incorporating the inorg. powder inert to another compsn. to the mixture when the silicon is lower than the desired value.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-277210

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
B 2 2 D 13/10	5 0 2	B 2 2 D 13/10 5 0 2 K
B 2 2 C 3/00		B 2 2 C 3/00 G
B 2 2 D 13/02	5 0 1	B 2 2 D 13/02 5 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平11-9129	(71) 出願人	591098433 ベシネ・エレクトロメタルルジ PECHINEY ELECTROMET ALLURGIE フランス国、92400・クールブヴオワ、プ ラス・ドウ・リリス、5/6、トゥール・ マナタン
(22) 出願日	平成11年(1999)1月18日	(72) 発明者	トマ マルガリア フランス共和国、74190 バッシー、アヴ ニュ デュ モン プラン、 73
(31) 優先権主張番号	9 8 0 0 6 2 8	(72) 発明者	ロラン シクラリ フランス共和国、54460 リヴェルダン、 ルート ドゥ ボンベイ、 59
(32) 優先日	1998年1月16日	(74) 代理人	弁理士 太田 恵一
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 鋳鉄製パイプの遠心鋳造用の鋳型の保護のための粉末製品とその粉末製品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】シリコンの工業的合成から発生したシリコンの使用済み塊の新たなリサイクル。

【解決手段】シリコンの少なくとも一部がアルキルまたはアリルハロゲンシラン (aryl-halogensilanes) の合成から発生したシリコンの使用済み塊に由来することを特徴とする、無機粉末とシリコンベースの鋳鉄接種剤の混合物で構成される、鋳鉄製パイプの遠心鋳造用の鋳型の保護のための粉末製品とその粉末製品の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンの少なくとも一部がアルキルまたはアリールハロゲンシランの合成から発生したシリコンの使用済み塊に由来することを特徴とする、無機粉末とシリコンベースの鑄鉄接種剤の混合物で構成される、鑄鉄製パイプの遠心鑄造用の鑄型の保護のための粉末製品。

【請求項2】 接種剤がフェローシリコンであることを特徴とする、請求項1に記載の粉末製品。

【請求項3】 接種剤がアルミニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マンガンおよびジルコニウム元素の少なくとも一つを最大5%含有するシリコン合金であることを特徴とする、請求項1に記載の粉末製品。

【請求項4】 無機粉末がシリカであることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一つに記載の粉末製品。

【請求項5】 全てのシリカが使用済み塊に由来することを特徴とする、請求項4に記載の粉末製品。

【請求項6】 無機粉末が炭素を含むことを特徴とする、請求項1から3のいずれか一つに記載の粉末製品。

【請求項7】 無機粉末が蛍石などのフッ素化合物素を含むことを特徴とする、請求項1から3のいずれか一つに記載の粉末製品。

【請求項8】 粒度が200 $\mu$ m未満であることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一つに記載の粉末製品。

【請求項9】 鑄鉄製パイプの遠心鑄造用の鑄型の保護のための粉末製品の製造方法において、

a) スズ、または場合によっては銅を除去するために、アルキルまたはアリールハロゲンシランの合成から発生した使用済み塊を処理する過程と；

b) シリコン含有率を所望の値に調整するためにシリコンまたはシリコン合金の粉末を処理した塊に添加する過程と；

c) シリコン含有率が所望の値より低いときに、必要に応じて混合物に、その他の成分に対して不活性の無機粉末を混入する過程；とから成る製造方法。

【請求項10】 シリコン合金がフェローシリコンであることを特徴とする、請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 シリコン合金がアルミニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マンガンおよびジルコニウム元素の少なくとも一つを最大5重量%含有することを特徴とする、請求項9または10に記載の製造方法。

【請求項12】 混入された無機粉末がシリカ、炭素または蛍石などのフッ素化合物であることを特徴とする、請求項9から11のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項13】 粉末の粒度が200 $\mu$ m未満であることを特徴とする、請求項9から12のいずれか一つに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は鑄鉄製パイプの遠心鑄造用の鑄型（「シェル」と呼ばれることが多い）の保護のための粉末状製品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 鑄鉄製パイプの遠心鑄造用のシェルの保護（poteyageとも言う）に使用される製品は、パイプの外面処理のための接種合金を含有する粉末の形を有する。この合金はたいいていの場合にはフェローシリコンベースで、場合によってカルシウム、アルミニウムおよび／またはストロンチウムとの、またときにはマンガンやジルコニウムなどの他の元素との合金である。シリコンとカルシウムはシリコン-カルシウム合金の形で加えることもできる。さらに炭素、シリカ、蛍石、その他フッ素化合物などの不活性の無機粉末も含まれ、鑄造の終わりにパイプの離型を容易にする役割を果たす。例えば、米国特許第4058153号（PONT-A-MOUSSON）は鑄鉄製パイプの遠心鑄造のための、シリカとベントナイトの混合物と、フェローシリコンなどの、接種剤の薄い層による炉の裏張り作業を記載している。

【0003】シリコンの工業的合成は、銅および必要に応じてスズを含む触媒の存在の下で、300から350℃の間に含まれる温度で、粉末状の冶金シリコンベースの接触塊を塩化メチルと反応させて得られる、ジメチルジクロロシランなどの、アルキルまたはアリールハロゲンシランから実施される。Rochow反応という名前で知られているこの反応は、世界中で実施され、珪化物、珪酸塩または酸化物の形で各種の金属元素を含有する泥の形で、使用済み接触塊と呼ばれる、大量の残留物を残している。

【0004】Rochow反応の反応条件では反応性がなくなったこれらの使用済み塊は、空気中では反応性を維持するので、事前に不動態化処理しない限り投棄できない。方法は多数あり、一般的に空気または水性媒体で物質を酸化させるものである。例えば、ゼネラルエレクトリック社の米国特許第4892694号と米国特許第5126203号はリグニンなどの有機性結合剤を含浸したペレットの形で使用済み塊を安定させることを提案している。同社の米国特許第5274158号は不活性雰囲気下で900から1500℃の間で加熱して残留物を処理することを、またEP0601796は酸素雰囲気下で400から800℃の間で加熱することを提案している。

【0005】使用済み塊を、その投棄を避けて再使用可能な物質としてリサイクルを試みるために別の方法が提案されている。例えば、ElkemのWO95/27086はシリコンと銅を回収するために電気アーク炉で使用済み塊を処理することを記載している。Elkemの特許出願EP0786532はボール紙と、水性セメン

トと、鉄合金と混合された、冶金添加物として使用可能な、シリコンベースの残留物で構成される、ブリケットの製造を記載している。上記と同じ出願人による出願EP0794160は、有機結合剤と混合され、高炉や冶金電気炉のための鑄造穴栓を実現することを可能にする、窒化シリコンベースの耐性粉末の形で使用済み塊をリサイクルすることを記載している。しかしながら、シリコン生産量が大幅に増加しているため、使用済み塊の別のリサイクルの可能性を探索しなければならない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はシリコンの少なくとも一部がアルキルまたはアリールハロゲンシラン（仏語表記：ARYL-HALOGENOSILANE）の合成から発生したシリコンの使用済み塊に由来することを特徴とする、無機粉末とシリコンベースの鑄鉄接種剤の混合物で構成される鑄鉄製パイプの遠心鑄造用の鑄型の保護のための粉末製品に関するものである。接種剤はフェローシリコンまたは例えばアルミニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マンガンおよび/またはジルコニウムを含むシリコンの別の合金をベースとすることができる。

【0007】本発明はさらに鑄鉄製パイプの遠心鑄造用の鑄型を保護するための粉末製品の製造法において、

a) スズまたは場合によっては銅を除去するためにアルキルまたはアリールハロゲンシランの合成から発生した使用済み塊を処理する過程と；

b) シリコン含有率が所望の値に調整するためにシリコンまたはシリコン合金の粉末を処理した塊に添加する過程と；

c) シリコン含有率が所望の値より低いときに、必要に応じて混合物に、シリカ、炭素または螢石などのその他の成分に対して、不活性の無機粉末を混入する過程：とから成る方法にも関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】Rochow反応で用いられた触媒に由来するスズを含有する場合、反応装置の出口で回収された使用済み塊はまず最初に、例えば、20から100°Cの間の温度で、純粋な酸を15から50重量%含んでいる硫酸溶液によって処理される。スズと銅は再使用可能な硫酸塩の形で除去される。次に、不溶性分画、すなわち精製物質は乾燥され、そのとき粒度0.1mm未満の粉末の形を取る。

【0009】使用済み塊の発生源と反応条件によって、酸化していないシリコンの含有率は非常に変化するものであり、この多様性が最小の再生可能性を要求する工業用途にそれを再利用する場合の大きな障害になる。通常使用されているものに類似の使用特性を示す、鑄鉄製パイプの鑄造用の鑄型の保護のための製品を実現するために、鑄鉄に対してほぼ一定の接種力を維持するようにフェローシリコン、またはカルシウム、アルミニウム、バ

リウム、ストロンチウム、マンガンまたはジルコニウムなどの一つまたは複数の元素を最大5%含有するシリコンの合金の添加によって、シリコン含有率を調整する必要がある。

【0010】次に、場合によっては十分であり、したがっていっさいの添加が不要なことがある、使用済み物質によってすでにもたらされたシリカを考慮に入れて、例えば炭素、螢石、またはその他のフッ素化合物あるいはシリカを含有する不活性無機粉末の添加によって粒度が200μm未満の、最終混合物を調製する。

【0011】これら2つの連続する混合作業をうまく実施するために、方法の各過程で得られた品質を検査することが望ましく、そのためにベース材料の接種力の評価試験と遠心鑄造用のシェルの保護のための特定の適用試験を同時に備える必要がある。

【0012】ベース材料の接種力、すなわち精製した使用済み塊と補助シリコンを含む接種合金の混合を検査するために、誘導炉内でベース材料を1重量%添加して鑄鉄の増培を処理し、ついで砂型の中に鑄造して異なる厚みの試験片を得る。この試験片上で、光学顕微鏡によって、焼き入れ厚みを、すなわちフェライト構造の芯の周囲のパーライト構造の皮の厚みを検査する。

【0013】最終製品におけるパイプ鑄造用のシェルの保護への適合性を特定の方法で評価するために、液状の鑄鉄を、外側部分が鑄型の外側部分上の真空吸込を可能にする気密カバーで囲繞された、多孔性の焼結金属製垂直軸固定円筒状鑄型内に流し込む。この装置は、鑄型の内面に試験する製品の保護粉末を維持でき、それによってこの粉末が鑄造の際に液状の鑄鉄の流れによって掃き出されるのを防止する。同軸位置に置かれた焼結砂の円筒状のコアはパイプ形状に似た円環形状を得ることを可能にする。鑄型の内面は離型を容易にするために2度の角度で実現される。試験した製品の品質は重力の作用だけでの離型時間について、また部品のカバー上に見られる焼き入れ深さについて評価される。試験は200g/m<sup>2</sup>の試験される物質の一定配合で実現される。試験に必要な液状の鑄鉄は、マグネシウムを15%含むニッケル・マグネシウム合金の鑄鉄1kg当たり14g添加して1550°Cであらかじめ処理される。

【0014】

【実施例1】下記の（重量）組成の合金の、粒度が50から200μmの間の粉末を調製して最初の試験を実施する：

Si=62.4重量% Ca=2.1重量% Ba=1.85重量% Al=0.91重量% Mn=0.26重量% Zr=0.11重量% 残りはFe。

【0015】この合金の接種力は誘導炉内で1400°Cで溶融したSorel鑄鉄3kgを30gの合金で処理し、この鑄鉄を厚みが20mm、10mm、5mmと2mmの試験片を得るために砂の鑄型の中にその処理後5

5

分以内に流し込んで試験した。試験片の構造は一番薄い2つについては完全にパーライトであり、パーライトの厚みは、厚みが20mmの試験片については3mm、厚みが10mmの試験片については4mmであることが観察された。

【0016】次に、90重量%の前記接種合金と、粒度が50と100 $\mu$ mの間のシリカ粉末10%の混合物を調製する。この混合物を、直径70mmの黒鉛の中心コアを備えた、直径90mm、高さ130mmの垂直円筒状鑄型内でシェルの保護を試験する。得られた部品は鑄造終了から20秒後に重力によって離型し、外面上のパーライトの厚みは2mmである。

【0017】

【実施例2】ジクロロメチルシランの製造残留物を合成反応装置の出口で回収し、スズと銅を除去するために硫酸溶液で処理した。回収され、乾燥させた不溶性分画は粒度が50 $\mu$ m未満の粉末状で、(重量)組成は下記の通りであった：

Si=38重量% FeSi<sub>2,4</sub>=21重量% SiO<sub>2</sub>=24重量% C=9重量% SiC=3重量% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2重量% Ti=1重量%

この粉末40gを(重量)組成：Si=76.3重量%

6

Al=0.78重量% Ca=0.4重量% 残りはほとんど鉄である75%のフェローシリコン60gと混合した。混合物は実施例1と同じ条件で接種剤として試験した。試験片の構造は厚み2mmと5mmについては完全にパーライトであり、パーライトの厚みは厚みが10mmと20mmについてそれぞれ3mmと2mmであることが観察された。

【0018】他の物質をいっさい添加しない混合物は、次に実施例1と同一の条件でパイプの鑄造用のシェルの保護物質として試験した。鑄造品は鑄造終了から18秒後に離型し、外面上のパーライトの厚みは1.5mmと評価された。したがってこの製品は実施例1のものより若干優れた保護を保証することがわかる。

【0019】

【発明の効果】シリコンの少なくとも一部がアルキルーまたはアリルーハロゲンシランの合成から発生したシリコンの使用済み塊に由来することを特徴とする、無機粉末とシリコンベースの鑄鉄接種剤の混合物で構成される、鑄鉄製パイプの遠心鑄造用の鑄型の保護のための粉末製品とその粉末製品の製造方法を見いだしたことで、シリコンの工業的合成から発生したシリコンの使用済み塊の新たなリサイクルを提供できることとなった。